

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1927-1928

N° 11

SUR QUELQUES AMINES
DÉRIVÉES D'ALCOOLS TERTIAIRES

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

Présentée et soutenue le 24 Mars 1928

PAR

François LE GARREC

PHARMACIEN

INTERNE DES HOPITAUX

JURY } MM. BÉHAL, *Président.*
DELEPINE, *Professeur.*
SOMMELET, *Agrégé.*

PARIS (XX^e)

IMPRIMERIE R. RAS

36, rue du Borrégo, 36

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1927-1928

N° 11

SUR QUELQUES AMINES
DÉRIVÉES D'ALCOOLS TERTIAIRES

THÈSE

pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

Présentée et soutenue le 24 Mars 1928

PAR

François LE GARREC

PHARMACIEN

INTERNE DES HOPITAUX

JURY } MM. BÉHAL, *Président.*
 DELÉPINE, *Professeur.*
 SOMMELET, *Agrégé.*

PARIS (XX^e)

IMPRIMERIE R. RAS

36, rue du Borrégo, 36



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MONSIEUR LE PROFESSEUR AGRÉGÉ M. SOMMELET

Pharmacien des Hôpitaux
Chevalier de la Légion d'Honneur

En témoignage de vive reconnaissance.

A MONSIEUR A. BAILLY

Docteur en Pharmacie, Ex-Interne des Hôpitaux

Officier de la Légion d'Honneur

Hommage de respectueux attachement,

A mon ami :

Maître JULES FAVRE

Docteur en Droit

Avocat-Défenseur près la Cour d'Appel de Tananarive

En témoignage d'affectueuse reconnaissance.

A TOUS LES MIENS

En faible témoignage d'une grande affection.

INTRODUCTION

La méthylimine de la benzophénone $(\text{C}^6\text{H}^5)^2 \text{C}=\text{N}-\text{CH}^3$, en se combinant à l'iodure de méthyle, fournit un iodométhylate :



Ce sel quaternaire réagit sur l'iodure de méthylmagnésium en donnant naissance à une amine tertiaire dérivée d'un alcool tertiaire : le diméthylamino. 1. 1. diphényl. 1. 1. éthane : (I)



D'autres dérivés organomagnésiens effectuent une transformation analogue ; en sorte qu'en partant d'une imine $(\text{C}^6\text{H}^5)^2 \text{C}=\text{N}-\text{R}_1$, si on la combine d'abord à un iodure alcoolique R_2X puis qu'on fasse réagir l'iodoalcoylate ainsi obtenu sur un organo-magnésien, on arrivera à une amine rentrant sous le schéma général :



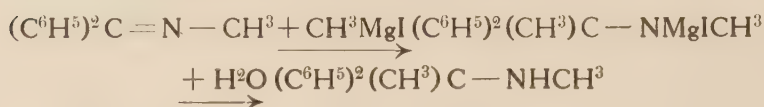
Les composés de ce type ne sont pas toujours très stables ; la méthode indiquée, qui progresse au moyen de réactions très douces, permettra peut-être d'atteindre quelques-uns d'entre eux que les moyens ordinaires pourraient ne pas permettre de produire.

Cette réaction met en œuvre des sels quaternaires d'un type tout particulier puisque l'atome d'azote s'y trouve participer à la formation d'une double liaison, tout en ayant sa pentavalence satisfaite. Ces combinaisons ont été jusqu'ici peu étudiées excepté dans les cas où l'atome d'azote, comme dans le cas de la pyridine, de la quinoléine, etc., se trouve faire partie d'une chaîne fermée.

L'affinité de ces sels quaternaires pour les combinaisons organomagnésiennes est tout à fait remarquable. Alors que, d'après

l'étude préliminaire déjà faite, la méthylimine de la benzophénone ne réagit pas ou très faiblement, par elle-même, sur l'iodure de méthylmagnésium, son iodométhylate, au contact de ce réactif, se transforme intégralement.

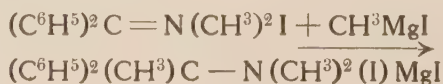
Cependant, en raison du caractère non saturé de sa liaison $C=N$, qui correspond à la liaison $C=O$ de la cétone on devrait s'attendre à voir la méthylimine de la benzophénone, par un traitement à l'iodure de méthylmagnésium suivi de l'intervention de l'eau, donner naissance à une amine secondaire :



D'ailleurs, BUSCH (2) a montré que les imines des aldéhydes donnent lieu facilement à une réaction de ce genre. Il y a donc lieu de s'étonner que la benzophénone, se comportant normalement avec les combinaisons organomagnésiennes, la méthylimine qui en dérive se montre tout à fait paresseuse.

Il en faut conclure que le caractère de non saturation, très manifeste dans la benzophénone, s'atténue chez sa méthylimine pour réapparaître avec une grande netteté chez son iodométhylate. Comme il sera montré au cours de ce travail, on retrouve la même irrégularité dans la façon dont la phénylimine de la benzophénone et son iodométhylate se comportent vis-à-vis des combinaisons magnésiennes.

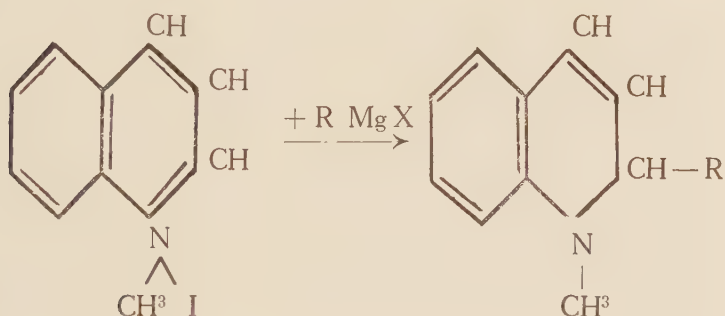
Le mécanisme suivant lequel l'iodométhylate de la méthylimine de la benzophénone se transforme, sous l'influence de l'iodure de méthylmagnésium, peut être, en effet, le plus facilement représenté par un processus d'addition des éléments de l'organométallique à la double liaison du sel quaternaire :



suivie d'une élimination d'iodure de magnésium. Il semble bien que l'amine soit le produit direct de la réaction.

Cette transformation est, dans son essence, identique à celle que subissent, de la part des organomagnésiens les iodoalcoylates

des bases pyridiques et quinoléiques. FREUND (3) a montré en effet, que ces sels donnent dans ces conditions, naissance à des dérivés de bases dihydropyridiques ou dihydroquinoléiques ; ainsi l'iodure de méthylquinoléinium donne naissance à un dérivé alcoylé de la N-méthyl-dihydroquinoléine :

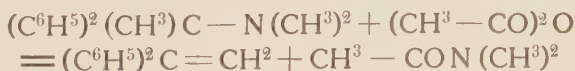


Cette réaction a fait de la part de FREUND et de ses élèves l'objet d'intéressantes applications particulièrement dans le groupe des alcaloïdes dérivés de l'isoquinoléine.

On pourrait, à ce sujet, poursuivant l'analogie, faire remarquer que, si les sels quaternaires des bases azotées cycliques apparaissent comme non saturés vis-à-vis des magnésiens, les bases dont ils dérivent ne manifestent pas vis-à-vis de ces réactifs de pouvoir d'addition de la double liaison qui ait été nettement démontré (4).

Quoiqu'il en soit, ces diverses réactions offrent un moyen commode de préparer certains composés dont les propriétés sont intéressantes à connaître. Les amines tertiaires que l'on peut obtenir à partir des iodoalcoylates des imines de la benzophénone apparaissent comme des bases assez peu stables.

Comme l'a montré M. SOMMELET (1), le diméthylamino 1. 1. diphenyl 1. 1. éthane est entièrement et rapidement décomposé par l'anhydride acétique bouillant avec formation de diphenyléthylène dissymétrique et d'acétyldiméthylamine :



Cette transformation rappelle la déshydratation d'un alcool tertiaire avec production de carbure éthylénique.

Il suffit de l'action de l'iodure de méthyle pour déterminer à température peu élevée une dissociation du même ordre.

D'autres amines de constitution analogue ne résistent même pas à l'action des acides lorsqu'on veut les salifier.

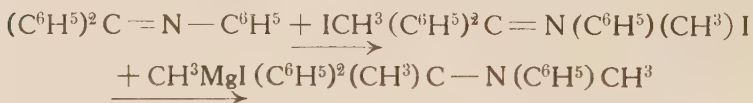
Il ne semble pas douteux que cette instabilité dépend étroitement de la constitution ; le relâchement de la double liaison C—N se trouve ici conditionné non seulement par le fait que les atomes, entre lesquels est établie cette liaison, sont complètement substitués, mais aussi par la nature des radicaux substituants.

Cette influence apparaît nettement chez la triphénométhylamine $(C^6H^5)^3C-NH^2$ et ses dérivés de substitution à l'azote dont les sels sont plus ou moins facilement dissociés par l'eau avec libération de triphénylcarbinol (5).

Dans un but de comparaison je me suis proposé, sur les indications de M. SOMMELET, de préparer par la méthode indiquée par lui, une amine triphénylée dans laquelle les trois groupements aromatiques seraient fixés non pas au carbone, mais deux au carbone, l'autre à l'azote, celui-ci restant tertiaire : le méthylanilino-1. 1. diphenyl 1. 1. éthane :



Ce composé devait résulter de l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'iodométhylate de l'anile de la benzophénone :



En le comparant, au point de vue de sa stabilité au diméthylamino 1. 1. diphenyl 1. 1. éthane, on devait pouvoir reconnaître l'influence apportée par le remplacement à l'azote d'un CH^3 par un C^6H^5 .

L'étude de cette réaction marque le début de ce travail qui s'est développé du fait d'autres applications aux iodométhylates d'imines homologues de l'anile de la benzophénone et dont j'exposerai le détail dans l'ordre suivant :

CHAPITRE PREMIER. — Préparation des arylimines de la benzophénone et de leurs iodométhylates.

CHAPITRE II. — Action des combinaisons organomagnésiennes sur quelques iodométhylates d'arylimines de la benzophénone.

Avant d'entreprendre l'exposé de ces recherches je me permets d'adresser à M. le Professeur BÉHAL l'expression de mes sentiments respectueux pour le grand honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider cette Thèse et pour l'accueil bienveillant que j'ai toujours trouvé auprès de lui.

Je prie, M. le Professeur DELÉPINE, qui a bien voulu faire partie de mon jury d'agréer tous mes remerciements.

Qu'il me soit permis d'assurer de ma respectueuse reconnaissance M. le Professeur agrégé SOMMELET, à qui je dois le sujet de cette Thèse et qui m'a prodigué au laboratoire ses conseils bienveillants et éclairés ; je le prie de trouver ici l'expression de ma vive gratitude.

CHAPITRE PREMIER

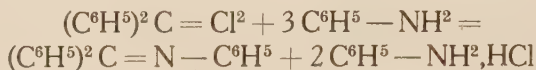
SUR LA PRÉPARATION DES IMINES N — ARYLÉES DE LA BENZOPHÉNONE

Les aldéhydes réagissent, comme on le sait, très facilement sur les amines primaires pour donner naissance, avec élimination d'eau, aux aldimes ; ce caractère est tout à fait général. Il n'en est pas de même des cétones ; quoique de constitution analogue à celle des aldéhydes, elles n'entrent pas, en général, en réaction avec les amines primaires pour donner des imines facilement isolables. On doit cependant signaler qu'au cours de récentes recherches, M. Ch. MOUREU et G. MIGNONAC ont pu isoler les *cétimines* vraies de formule $R_1 (R_2) C=NH$ qui dérivent des cétones et de l'ammoniaque. Ces composés ont été obtenus d'abord par voie détournée, et si G. MIGNONAC a pu démontrer qu'elles peuvent aussi se former directement sous l'influence d'un catalyseur, il faut reconnaître qu'elles semblent être d'autant plus faciles à obtenir, et d'autant plus stables, que le groupement fonctionnel se trouve au voisinage de radicaux électronégatifs tel que le phényle.

On connaît depuis assez longtemps déjà les imines simples de la benzophénone $(C^6H^5)_2C=NH$ et de la fluorènone $(C^6H^4)_2C=NH$; leur stabilité est relativement grande et, comme nous venons de le dire, semble résulter de l'état de liaison directe du groupement fonctionnel cétonique primitif à deux noyaux benzéniques. Cette stabilité se retrouve, à un degré comparable, chez les imines que ces deux cétones peuvent engendrer en se combinant aux amines aromatiques. De plus la formation par réaction directe, est possible dans ce dernier cas.

Le représentant le plus anciennement connu des corps du groupe des arylimines de la benzophénone est la phénylimine de la benzophénone ou, comme l'on dit encore, l'anile de la benzophé-

none $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{C}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^5$. Il a été découvert par PAULY (6) ; celui-ci l'obtenait en faisant réagir le diphenyldichlorométhane $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{CCl}^2$ sur l'aniline :



En étendant l'application de cette réaction il prépara, en outre, la paracrésylimine et l' α -naphtylimine de la benzophénone. PAULY n'avait pas pu réaliser la préparation directe de ces composés à partir de la benzophénone et des arylamines. Après lui, NÄGELI (7) observa que l'élimination d'une molécule d'eau entre la benzophénone et l'aniline, prises à molécules égales, devenait possible si on faisait intervenir un réactif déshydratant. Il utilisait le sulfate de sodium préalablement fondu.

Dans la suite, GRAEBE (8) constata que si la cétone et l'amine ne réagissent pas l'une sur l'autre à la température de 190° - 200° , l'élimination d'eau devient cependant possible quand le mélange est porté à une température voisine de 250° .

Ce n'est qu'avec les travaux de G. REDDELIEN que l'on voit se manifester la première tentative d'une étude méthodique de la formation directe des arylimines de la benzophénone, de la fluorénone, et de quelques cétones voisines. Ce savant considère que lorsque la benzophénone est chauffée en présence d'aniline, la formation de l'anile ne résulte pas d'une simple substitution de l'azote à l'oxygène cétonique avec formation d'eau :



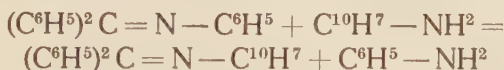
mais d'une addition préalable des éléments de l'amine à ceux de la cétone, engendrant un produit d'addition qui se déshydrate lui-même ensuite pour donner naissance à l'anile : (9)



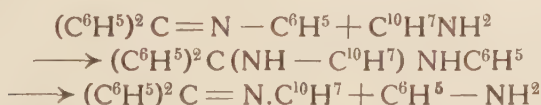
L'élimination d'eau serait alors grandement facilitée par l'intervention d'un sel fonctionnant comme catalyseur. REDDELIEN utilise dans ce but soit le chlorure de zinc (10), soit le chlorozincate d'aniline (11), soit plus simplement encore un sel à hydracide

dérivé de l'amine mise en œuvre (12). En utilisant soit l'un, soit l'autre de ces agents auxiliaires, il a pu reproduire les arylimines que forment la benzophénone, la fluorénone, etc., avec l'aniline et les toluidines principalement. Les rendements indiqués sont souvent très voisins du rendement théorique.

Il faut en outre remarquer ici que les sels qui catalysent la combinaison directe de ces cétones aux arylamines, favorisent aussi (9) le déplacement mutuel des restes azotés. Si l'on chauffe par exemple, en présence de l'un des catalyseurs indiqués, un mélange d'anile de la benzophénone et de β -naphtylamine il y a déplacement du reste $C^6H^5-N=$ par le reste $C^{10}H^7-N=$:



Il est difficile d'admettre qu'il y ait, dans cette transformation, substitution directe ; comme le suppose REDDELIEN il est bien plus probable que cette substitution est rendue possible par la formation transitoire d'un produit d'addition de la naphtylamine à l'anile, produit d'addition qui se dissocie ensuite dans un sens différent de celui qui caractérise sa formation :



Ce mécanisme est l'analogue de celui que nous avons envisagé plus haut pour la formation des arylimines à partir des cétones et des amines.

Les imines N-arylées de la benzophénone sont des solides cristallisés, colorés en jaune plus ou moins foncé. Elles sont peu solubles dans l'eau, solubles dans la plupart des solvants organiques. Elles distillent sans altération sous pression réduite et parfois à la pression atmosphérique, mais à température assez élevée.

Elles paraissent assez stables en présence de l'eau. Sous l'influence des acides forts, dilués ou concentrée, ces imines se scindent pour donner la cétone et l'arylamine d'où elles dérivent. Les acides faibles, tel que l'acide oxalique, conduisent au même résultat (PAULY).

On a remarqué cependant que l'anile de la benzophénone peut former des sels avec les acides.

Le chlorhydrate a été obtenu par DIMROTH et ZOEPPRITZ (13) par l'action directe de l'acide chlorhydrique concentré sur l'imine. Les auteurs lui attribuent la constitution :



ce sel est soluble dans le chloroforme.

GRAEBE (14) a obtenu le chlorhydrate anhydre par action de l'acide chlorhydrique gazeux sur une solution benzénique de l'anile et lui attribue la formule : $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{C}=\text{N}-\text{C}^6\text{H}^5, \text{HCl}$. Ce sel anhydre, stable à 100°, fond à 190°.

Par action de l'acide chlorhydrique concentré sur l'anile il a obtenu un corps de formule : $\text{C}^{19}\text{H}^{18}\text{NO Cl}$. Cette substance se décompose à 90°-100° en benzophénone et chlorhydrate d'aniline, mais par chauffe rapide, à température plus élevée, ce chlorhydrate hydraté donne le sel anhydre. En effet la détermination du point de fusion donne environ 190°, mais il y a décomposition partielle.

GRAEBE a préparé également l'iodhydrate.

En dehors de ces sels simples, l'anile de la benzophénone peut, comme une amine tertiaire, donner naissance avec l'iodure de méthyle à un dérivé d'addition qui répond à la constitution d'un sel quaternaire. La combinaison ne se produit ni à froid ni à la température d'ébullition de l'iodure de méthyle. Elle n'a lieu qu'en tube scellé, à la température de 100° ; il y a formation d'un iodométhylate en cristaux jaune citron, fusibles à 202°. GRAEBE lui attribue la formule :



La constitution de ce sel est établie par le fait que les alcalis et les carbonates alcalins le décomposent en benzophénone et monométhylaniline.

Je me suis proposé au cours de ce travail de préparer l'anile, l'orthocrésylimine, la métacrésylimine et la paracrésylimine de la benzophénone.

Après différents essais préalables des procédés indiqués pour leur obtention, j'ai été amené à utiliser la méthode préconisée par REDDELIEN, et qui consiste à chauffer l'amine et la benzophénone en présence d'un sel à hydracide dérivé de l'amine mise en œuvre.

A vrai dire, en l'absence du chlorhydrate d'aniline à la température de 180°-185°, j'ai obtenu l'anile par combinaison directe de la benzophénone avec l'amine. Le rendement est alors de 60 0/0 en anile brut. Mais en présence du chlorhydrate d'aniline, la transformation s'effectue avec un rendement qui atteint et dépasse 70 0/0.,

Mais, si (10) la condensation directe de l'amine avec la benzophénone, préconisée par GRAEBE, est une excellente méthode pour l'obtention de l'anile, le procédé reste inapplicable ou peu avantageux quand il s'agit des homologues de l'aniline.

Aussi est-il nécessaire, dans ce cas, de chauffer la benzophénone avec l'amine à transformer en présence du chlorhydrate de cette amine ; on opère dans un appareil distillatoire traversé par un courant rapide d'anhydride carbonique. Cette manière de faire a l'avantage d'entraîner l'eau formée. La température, donnée par un thermomètre plongeant au sein de la masse en réaction, a été maintenue à une température égale, ou supérieure de 25° au plus, à celle de l'ébullition de l'amine mise en œuvre. La durée de la chauffe était en général de deux heures ; cependant on constate, pour la préparation de la paracrésylimine, que le rendement est déjà satisfaisant après vingt minutes de chauffe.

L'iodure de méthyle, en tube scellé à 100°, suivant la méthode de GRAEBE transforme ces imines en iodométhylates avec un excellent rendement. Le produit de réaction, séparé de l'iodure de méthyle, est trituré puis lavé au benzène sec. Ce simple traitement suffit dans tous les cas pour obtenir les iodométhylates à l'état de pureté.

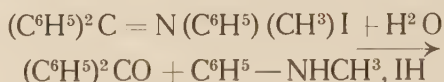
Les autres iodures alcooliques réagissent plus paresseusement que l'iodure de méthyle. Il faut une température de 120° à 125° pour obtenir l'iodoéthylate et l'iodopropylate de l'anile.

Le rendement, supérieur à 90 0/0 pour l'iodométhylate tombe à 80 0/0 pour l'iodoéthylate et n'atteint plus que 33 0/0 pour l'iodopropylate.

Tous ces iodoalcoylates sont des substances cristallines, jaune

ou jaune orangé, très altérables. Abandonnés à l'air, ils prennent une teinte rougeâtre qui va en s'accroissant, puis brunissent et deviennent pâteux. Ils sont insolubles dans l'eau, le benzène, l'éther. Ils sont très solubles dans le chloroforme, moins dans l'alcool à 95°.

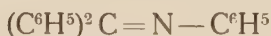
Ce dernier dissolvant scinde à la température d'ébullition tous ces iodoalcoylates en donnant de la benzophénone accompagnée de l'iodhydrate de l'arylamine N-alcoylée correspondante :



Les alcalis et les carbonates alcalins provoquent un dédoublement analogue dont il a été tiré profit pour le dosage de l'iode dans ces sels quaternaires.

I. — PHÉNYLIMINE DE LA BENZOPHÉNONE

(ANILE)



Pour la préparation de ce corps par la méthode de REDDELIEN, après une série d'essais, je me suis arrêté au mode opératoire suivant :

Dans un ballon à distiller, dont le bouchon porte un thermomètre qui plonge jusqu'au fond du récipient et un tube coudé à angle droit, on mélange dans l'ordre : 45 gr. 50 de benzophénone, 2 gr. 50 de chlorhydrate d'aniline et 49 grammes d'aniline. Par le tube coudé, dont la partie inférieure au ballon descend à un centimètre environ au-dessus de la surface libre du liquide, on fait arriver un courant de gaz carbonique réglé à une ou deux bulles par seconde. On chauffe ensuite à feu nu. A 150°-160° l'eau commence à se dégager, on continue à chauffer jusqu'à ce que le thermomètre indique 180°, on règle alors la chauffe à cette température que l'on maintient pendant deux heures.

Il ne distille plus alors que peu d'aniline ; on laisse refroidir

la masse jusqu'à 100°. Le contenu du ballon est alors versé dans un mortier, on l'étaie sur les parois pour un refroidissement rapide et complet.

Le produit de consistance ferme est détaché, puis, trituré avec 15 à 20 cc. d'alcool à 95°. La masse pâteuse est filtrée à la trompe. Le produit essoré est décoloré par lavage avec 15 à 20 cc. d'alcool à 95° utilisé goutte à goutte.

On obtient ainsi 42 grammes d'une poudre cristalline blanc jaunâtre qui est l'anile impur, ce qui représente un rendement de 65 0/0. Ce produit est purifié par deux cristallisations dans le benzène sec bouillant : on obtient ainsi 31 grammes d'anile pur, équivalent à 47 0/0 du rendement théorique. Des eaux mères de cristallisation il est possible de récupérer encore de l'anile.

La phénylimine de la benzophénone cristallise en tablettes hexagonales jaune citron fusibles à 117° (corr). Elle est peu soluble à froid dans l'alcool à 95°, davantage à chaud (dix grammes d'anile se dissolvent, à froid, dans 50 cc. environ de benzène sec et dans 15 cc. environ à 80°). Elle est peu soluble dans l'éther, le chloroforme, et presque insoluble dans l'éther de pétrole.

Avant d'adopter ce mode opératoire, j'avais essayé de combiner directement la benzophénone à l'aniline sans catalyseur. Je chauffais un mélange de 9 gr. 1 de benzophénone avec 9 gr. 8 d'aniline à 180°-185° dans un courant de gaz carbonique. J'obtenais ainsi 7 gr. 6 d'anile impur (60 0/0). Dans cette opération, les quantités de réagissants sont celles données par un procédé primitivement publié par REDDELIEN (15). L'auteur effectuait la condensation en présence de 50 centigrammes de chlorhydrate d'aniline, sans opérer dans un courant de CO². Après une douce ébullition d'un quart d'heure, il précipitait la masse refroidie par l'alcool. Il recueillait ainsi 7 gr. 2 d'anile (59 0/0).

En fait, ayant vérifié ce procédé, je n'ai pas obtenu d'anile pour la durée de chauffe indiquée ; en la prolongeant une heure et demie, j'ai constaté un rendement de 47 0/0 (6 grammes). Pour trois heures de chauffe le rendement atteignait 72 0/0.

L'auteur ayant modifié son procédé (12) par l'addition du courant de gaz carbonique, j'ai obtenu pour les doses indiquées, mais après deux heures de chauffe, un rendement de 79 0/0 (10 grammes).

En doublant les doses de produits en réaction, j'ai atteint le même rendement, enfin, en opérant sur des doses quintuples, mais à la condition de maintenir la température rigoureusement à 180°-181°, le rendement est de 70 0/0. Pour deux opérations successives effectuées entre 180 et 185°, le rendement moyen atteint 65 0/0 (43 et 41 grammes).

La cristallisation dans l'alcool à 90° fournit un produit fusible à 112°-112°,5, en opérant la dissolution dans l'alcool bouillant. Mais des eaux mères alcooliques concentrées, il n'est pas possible de retirer encore un produit cristallisé, le résidu est un liquide incristallisable.

Par contre, en opérant la cristallisation dans le benzène bouillant, on retire un produit fusible à 115° (non corrigé) et des eaux mères il est possible d'obtenir, par concentration au quart, un nouveau dépôt de cristaux.

Iodométhylate. — Pour préparer l'iodométhylate de la phénylimine de la Benzophénone on opère en tube scellé, à la température de l'eau bouillante. L'anile est chauffé pendant quatre heures avec environ dix fois la quantité théorique d'iodure de méthyle. L'iodométhylate cristallise en prismes par refroidissement, on l'isole par essorage. On le purifie par trituration au mortier avec du benzène sec ; la pâte est essorée et lavée sur la plaque même avec du benzène sec. Les dernières traces de benzène sont éliminées par dessiccation dans le vide sulfurique en présence de paraffine.

Les quantités de produits utilisés ont été les suivantes, 12 gr. 50 d'anile pulvérisée et 30 cc. d'iodure de méthyle et l'on a obtenu 12 gr. 80 d'iodométhylate pur, ce qui représente un rendement de 96 0/0.

Il est indispensable d'opérer en l'absence de toutes traces d'eau. L'anile finement pulvérisé est desséché deux à trois heures à l'étuve ; l'iodure de méthyle doit être fraîchement rectifié. Enfin le tube de réaction contenant l'anile doit être soigneusement desséché une fois étiré avant l'introduction de l'iodure de méthyle. Sans ces précautions, à côté de l'iodométhylate, se forment des cristaux massifs, de teinte plus foncée, fusibles à 217-218° au bloc, qui ne constituent pas le sel quaternaire.

Préparé par la méthode décrite ci-dessus l'iodométhylate de la phénylimine de la benzophénone constitue une poudre micro-cristalline orangé clair, fusible au bloc à 237,5-238°. Il est très soluble dans le chloroforme, moins dans l'alcool à 95°. Il est insoluble dans l'éther et le benzène.

Analyse. — Substance desséchée au vide : 0 gr. 8530 ; AgI. 0 gr. 5010 — Iode 0/0 : 31,74 ; Calculé pour $C^{20}H^{18}NI$: 31,82 0/0.

La technique suivie pour le dosage de l'iode dans ces iodoalcoylates est basée sur la décomposition rapide de ces sels quaternaires sous l'influence des alcalis. Il se forme un iodure alcalin et il se sépare un mélange de benzophénone et de l'amine N-alcoylée correspondante. La substance est traitée par une solution aqueuse de soude exempte de chlorure, on chauffe légèrement en agitant. Le liquide huileux qui surnage est extrait à l'éther. La solution aqueuse alcaline soutirée, additionnée des eaux de rinçage de l'éther est portée à l'ébullition pour chasser celui-ci. Après refroidissement on acidifie légèrement par l'acide azotique et l'on précipite l'iode à l'état d'iodure d'argent.

Nous avons dit au cours de l'introduction à ce chapitre que l'alcool bouillant hydrolysait les iodoalcoylates des imines N-arylées de la benzophénone. Dans le cas présent, l'iodométhylate de l'anile donne de la benzophénone et l'iodhydrate de la monométhylaniline. La substance est chauffée pendant trois heures sous réfrigérant à reflux avec 15 cc. d'alcool à 95°. La solution alcoolique est ensuite distillée et le résidu repris par l'eau. Il se sépare de la benzophénone, l'iodhydrate de la monométhylaniline reste en solution. En épuisant à l'éther on obtient la benzophénone que l'on pèse.

Pour l'iodométhylate de l'anile les résultats sont les suivants :

Dosage de la Benzophénone. — Substance desséchée au vide : 2 gr. 9815 — Benzophénone : 1 gr. 3995 ; Calculé pour $C^{20}H^{18}NI$: 45,61 0/0 — Trouvé : 46,7 0/0.

La solution aqueuse épuisée à l'éther est séparée, alcalinisée, puis distillée. Il passe à la distillation une base volatile huileuse ; on épuise le distillat au benzène, dessèche cette solution sur de la potasse. Le benzène est ensuite distillé et le résidu acétylé. Par

cristallisation du dérivé acétylé dans un solvant approprié on le purifie et l'on détermine son point de fusion.

Dans le cas de l'iodométhylate de l'anile le dérivé acétylé récrystallisé dans l'eau fond à 100-101°, ce qui correspond au point de fusion de l'acétylmonométhylaniline (16).

Dans des essais préalables, j'avais essayé de préparer l'iodométhylate de l'anile en chauffant, sous réfrigérant à reflux, un mélange d'iodure de méthyle, en quantité théorique, et d'une solution benzénique de l'anile. Par refroidissement, il se produisait un dépôt hétérogène constitué d'un mélange de prismes jaunes et d'aiguilles rouges. Le même produit a été observé en chauffant dans l'eau bouillante un tube scellé contenant l'iodure de méthyle et une solution benzénique de l'imine. Par dissolution dans le chloroforme et précipitation par l'éther, il est impossible de séparer ces deux produits.

Par contre, le procédé de GRAEBE a donné entière satisfaction. Mais l'auteur ne signale pas de technique permettant la séparation des produits de réaction et la purification du sel quaternaire. J'ai essayé la distillation de l'iodure de méthyle en excès. Dans ces conditions j'ai observé que l'iodométhylate se trouvant au sein de l'iodure de méthyle bouillant présentait après dessiccation et traitement au benzène une coloration jaune rougeâtre. Le produit desséché dans le vide fondait à 219-220° au bloc. Par contre les parties seulement en contact avec les vapeurs d'iodure de méthyle avaient une coloration jaune claire; sans traitement préalable, le produit desséché fondait à 231°.

Craignant une décomposition sous l'influence de l'iodure de méthyle bouillant, j'ai opéré la séparation de l'iodométhylate par simple essorage, il fond alors à 231°. Pour le débarrasser de l'anile non combiné, j'ai imaginé le broyage en présence du benzène sec. Ce liquide est utilisé en quantité suffisante pour obtenir une pâte molle qu'il suffit d'essorer, on termine par un lavage au benzène sec; après légère exposition à l'air, on élimine les dernières traces de benzène en conservant le produit dans le vide sulfurique en présence de paraffine. L'iodométhylate fond alors à 237-238°.

Un essai de cristallisation par dissolution dans le chloroforme à froid et précipitation par l'éther sec m'a donné un produit pulvérulent fusible vers 232°.

Iodoéthylate. — Par un contact de quelques heures entre les réagissants, à la température de l'eau bouillante, il était facile d'obtenir l'iodométhylate de l'anile avec un rendement satisfaisant.

Avec l'iodure d'éthyle, le sel quaternaire est obtenu à la condition de chauffer plus longtemps, à une température plus élevée (à 100° la réaction demande plusieurs semaines). Le mélange de 10 grammes d'anile et de 25 cc. d'iodure d'éthyle placé dans un tube scellé est chauffé six heures au bain d'huile à une température de 120-125°. L'iodoéthylate cristallise en fines aiguilles jaune d'or que l'on sépare et purifie comme dans le cas précédent. On obtient ainsi 12 gr. 9 d'iodoéthylate ce qui représente un rendement de 80 0/0.

L'iodoéthylate de la phenylimine de la benzophénone constitue une poudre jaune orangé fusible à 242-243° au bloc. Il présente les mêmes caractères de solubilité que l'iodométhylate.

Analyse. — Substance desséchée au vide : 0 gr. 8947 — Ag I : 0 gr. 5072 — Iode 0/0 : 30,75 — Calculé pour $C^{21}H^{20}N I$: 30,64 0/0.

En effectuant l'hydrolyse par l'alcool bouillant on obtient de la benzophénone et une base volatile.

Dosage de la Benzophénone. — Substance desséchée au vide : 2 gr. 9853 ; Benzophénone : 1 gr. 3331 ; Calculé pour $C^{21}H^{20}N I$: 44,06 0/0 — Trouvé : 44,6 0/0.

Le dérivé acétylé de la base volatile, par ébullition avec l'acide chlorhydrique concentré a été transformé en chlorhydrate. La solution acide filtrée est concentrée au bain-marie à consistance sirupeuse, la dessiccation est ensuite achevée dans le vide sulfurique en présence de potasse. La teneur en halogène du résidu correspond à celle du chlorhydrate d'éthylaniline :

Dosage du Chlore. — Substance : 0 gr. 4240 ; AgCl : 0 gr. 3855 ; Chlore : 22,47 0/0 — Calculé pour $C^8H^{12}N Cl$: 22,54 0/0.

Iodopropylate. — L'iodopropylate de l'anile a été préparé en chauffant pendant six heures au bain d'huile à 130° le mélange de 10 grammes d'anile et de 30 cc. d'iodure de propyle. Il se sépare de nombreuses aiguilles jaune d'or. On essore et termine comme dans les cas précédents. On obtient ainsi 5 gr. 50 d'iodopropylate, ce qui représente un rendement de 33 0/0.

L'iodopropylate de la phénylimine de la benzophénone se présente alors sous l'aspect d'une poudre orangée fusible à 252-253° au bloc.

Analyse. — Substance desséchée au vide : 0 gr. 8787 ; Ag I : 0 gr. 4833 ; Iode : 29,72 0/0 — Calculé pour $C^{22}H^{22}NI$: 29,74.

L'hydrolyse par l'alcool bouillant a donné de la benzophénone et une base volatile dont le dérivé acétylé recristallisé dans l'eau fond à 117-118°.

Dosage de la Benzophénone. — Substance desséchée au vide : 2 gr. 9979 ; Benzophénone : 1 gr. 2665 ; Calculé pour $C^{22}H^{22}NI$: 42,62 0/0 — Trouvé : 42,24 0/0

II. — ORTHOCRÉSYLIMINE DE LA BENZOPHÉNONE



Cette imine a été obtenue d'une façon analogue à l'anile ; mais comme elle est extrêmement soluble dans les solvants organiques, j'ai utilisé une méthode calquée, quant à ses grandes lignes, sur le procédé décrit par REDDELIEN (12).

En opérant dans un courant de gaz carbonique, on chauffe à 200° pendant deux heures un mélange de 45 gr. 5 de benzophénone 2 gr. 50 de chlorhydrate d'orthotoluidine et de 53 gr. 50 d'orthotoluidine. Après refroidissement, le résidu sirupeux est repris par 200 cc. de benzène sec. Après 12 heures de repos, on filtre et distille le benzène en chauffant au bain d'huile à 200°. A cet effet on se sert d'un ballon à distiller dont le col et la tubulure présentent un grand diamètre et la distillation est continuée sous pression réduite.

Sous un vide de 10 m/m 5, de 92 à 105° l'orthotoluidine en excès distille. A 140-150° le chlorhydrate distille à son tour mais cristallise rapidement sur les parois du col et de la tubulure du ballon. La distillation est continuée jusqu'à ce que le thermomètre intérieur marque 190 à 195°. On laisse ensuite complètement refroidir le contenu de l'appareil. Le résidu est repris par de l'éther anhydre. On filtre, distille l'éther et rectifie le résidu sous pression réduite.

On recueille deux portions, sous un vide de 10 m/m 5. De 195° à 228° passe un liquide rougeâtre fluide, puis de plus en plus visqueux, et le thermomètre s'arrête à 222°5 ; on sépare.

Entre 222°5 et 223° distille en totalité la deuxième fraction. Elle pèse 30 gr. 7, soit un rendement de 45, 3 0/0. La première fraction rectifiée sous 22 m/m donne entre 235° et 237° une nouvelle quantité d'imine pesant 6 gr. 50.

On retire au total 37 gr. 2 d'imine très pure, le rendement atteint ainsi 56 0/0.

En utilisant comme catalyseur de la réaction le bromhydrate d'orthotoluidine, toutes choses égales d'ailleurs, la deuxième fraction isolée lors d'une première distillation pèse 26 gr. 5 (39 0/0).

Fraîchement distillée, l'orthocrésylimine de la benzophénone est un liquide visqueux, jaune serin, très réfringent. Abandonnée en lieu frais elle se solidifie peu à peu pour donner une masse très dure fusible à 48-49°. Par dissolution dans l'éther de pétrole bouillant et par évaporation partielle du solvant on obtient de petits prismes fusibles à 51°5-52°. L'imine distille sous 9 m/m à 217°5-218° ; sous 10 m/m à 222°5-223° ; sous 22 m/m à 237°5 ; sous 25 m/m à 240-242°. Elle est extrêmement soluble dans tous les solvants organiques.

C'est cette particularité qui ne nous a pas permis de l'obtenir par un procédé tout à fait semblable à celui de la préparation de l'anile. En prolongeant la chauffe pendant 10 heures, le produit de la réaction se solidifie par refroidissement et amorçage ; en essayant d'essorer la masse préalablement triturée avec de l'alcool il y a des pertes énormes en substance, d'autre part l'opération est très pénible du fait que l'imine solubilisée en quantité importante constitue un liquide extrêmement sirupeux.

La distillation dans le vide préconisée par REDDELIEN est un excellent procédé. Cependant, il est nécessaire de bien éliminer la totalité du catalyseur pour ne pas être gêné par ce corps au moment de la rectification. L'auteur indique de reprendre le produit de réaction par le benzène pour insolubiliser le bromhydrate d'orthotoluidine ; cet artifice est insuffisant, la quantité d'amine restant constituant un excellent solvant du bromhydrate et aussi du chlorhydrate, malgré la dilution par le benzène le sel n'est pas précipité en totalité.

J'ai alors imaginé de faire la distillation en deux temps : éliminer d'abord l'excès d'amine, le sel distille ensuite sinon en totalité du moins en grande partie. Complètement insoluble dans l'éther sec, il sera facilement séparé en diluant le résidu de distillation à l'aide de cet excellent solvant de l'imine. La solution étherée est ensuite distillée puis rectifiée très facilement dans un deuxième temps.

La présence du catalyseur est indispensable pour obtenir la condensation de la benzophénone avec l'orthotoluidine à 200°. A cette température un mélange de ces deux corps chauffés pendant huit heures n'a donné qu'un liquide absolument fluide en l'absence du catalyseur. REDDELIEN avait déjà signalé l'absence de condensation lorsqu'on chauffe à une température de 250° environ la benzophénone avec les homologues de l'aniline.

Iodométhylate. — Ce corps s'obtient exactement par le même procédé que l'iodométhylate de l'anile. Etant donné son point de fusion peu élevé et la grande solubilité de l'imine, la quantité d'iodure de méthyle est considérablement diminuée.

30 gr. 7 d'orthocrésylimine récemment préparée et liquéfiée et 36 cc. d'iodure de méthyle sont répartis en deux tubes scellés. On chauffe quatre heures au bain-marie bouillant. On termine comme dans le cas de l'iodométhylate de l'anile. Dans ces conditions on obtient 42 gr. 7 d'iodométhylate, le rendement atteint donc 91 0/0.

L'iodométhylate de l'orthocrésylimine de la benzophénone se présente sous l'aspect d'une poudre microcristalline jaune orangé, fusible à 218-218°5.

Analyse. — Substance desséchée au vide : 0 gr. 9031 ; Ag I : 0 gr. 5152 ; Iode : 30,80 0/0 ; Calculé pour $C^{21}H^{20}NI$: 30,75 0/0.

Par ébullition avec l'alcool à 95° et dosage de la benzophénone isolée on obtient les résultats suivants : substance : 2 gr. 9823. Benzophénone : 1 gr. 3307. Calculé pour $C^{21}H^{20}NI$: benzophénone 44,06 0/0. Trouvé : 44,62 0/0.

La base volatile acétylée n'a pas donné de dérivé cristallisé. Elle a été transformée en chlorhydrate sur lequel a été dosé l'halogène. La teneur en chlore correspond à celle du chlorhydrate de monométhylorthotoluidine :

Dosage du Chlore. — Substance : 0 gr. 6005 ; Ag Cl : 0 gr. 5481 ; Chlore 0/0 : 22,55 ; Calculé pour $C^8H^{12}NCl$: 22,54 0/0.

III. — MÉTACRÉSYLIMINE DE LA BENZOPHÉNONE



Cette imine fut préparée par REDDELIEN (10) par action de la benzophénone sur la métatoluidine en présence du chlorure de zinc. L'auteur la purifiait par distillation dans le vide et cristallisation dans l'alcool. L'imine est alors fusible à 82°5.

Elle a été obtenue au cours de ce travail par une méthode calquée sur le procédé de préparation de la paracrésylimine. Le catalyseur employé a été l'acide chlorhydrique concentré.

Il est nécessaire de chauffer deux heures, l'eau continuant à distiller à la fin de la première heure, malgré une température de 220-225°.

En utilisant une métatoluidine dont le point d'ébullition est 200° et dont le dérivé acétylé fond à 65° (18), l'opération a été conduite en chauffant dans un courant de gaz carbonique un mélange de 36 gr. 4 de benzophénone 42 gr. 8 de toluidine et 4 gouttes d'acide chlorhydrique concentré.

Le produit de réaction, refroidi à 100°, est versé dans un mortier, il se prend en masse ferme. L'opération est terminée comme dans le cas de l'anile, mais en utilisant pour le lavage final 4 à 5 cc. seulement d'alcool. La substance essorée pèse 32 gr. 4 ce qui représente 60 0/0 de rendement.

Le produit essoré est purifié par cristallisation dans 75 cc. d'alcool à 95° bouillant. Les cristaux sont essorés, lavés à l'alcool, desséchés à l'air puis à l'étuve à 60°. Ils pèsent 24 gr. 3.

Le liquide alcoolique d'essorage et de lavage du produit brut est entraîné à la vapeur d'eau. Le résidu épuisé à l'éther, laisse par évaporation spontanée 6 gr. 3 de cristaux colorés en noir ; en les purifiant comme précédemment, on obtient 4 gr. 5 d'imine.

Les eaux mères alcooliques de cristallisation, par évaporation spontanée ne laissent pas déposer de cristaux, le résidu reste liquide.

Au total on obtient par ce procédé 28 gr. 8 d'imine purifiée ; le rendement est de 53 0/0 de la théorie.

La métacrésylimine de la benzophénone cristallise dans l'alcool

en tablettes jaune citron fusibles à 78°2 (corr.). Elle est peu soluble à froid dans l'alcool, beaucoup plus à chaud. Sa grande solubilité dans le benzène ne permet pas de la faire cristalliser facilement dans ce solvant.

Iodométhylate. — Ce corps est obtenu de la même façon que l'iodométhylate de l'anile : 9 gr. 9 de métacrésylimine finement pulvérisée et desséchée à 60° et 20 cc. d'iodure de méthyle sont utilisés.

Par refroidissement on trouve un liquide homogène, il suffit d'y introduire quelques germes pour amener la cristallisation. On recueille 14 gr. 1 d'iodométhylate, le rendement est de 93 0/0.

L'iodométhylate de la métacrésylimine de la benzophénone est une poudre jaune rougeâtre fusible au bloc à 185-186°.

Analyse. — Substance desséchée au vide : 0 gr. 8855 ; Ag I : 0 gr. 5072 ; Iode 0/0 : Trouvé : 30,96 ; Calculé pour $C^{21}H^{20}NI$: 30,75 0/0.

Par hydrolyse à l'alcool bouillant et traitements appropriés on obtient de la benzophénone et une base volatile dont le dérivé acétylé cristallise dans l'eau en petits prismes fusibles à 76-77° ce qui correspond au point de fusion de l'acétylmonométhylmé-tatoluidine.

Dosage de la Benzophénone. — Substance desséchée au vide : 2 gr. 9594 ; Benzophénone : 1 gr. 3131 ; Calculé pour $C^{21}H^{20}NI$: 44,06 0/0 — Trouvé : 44,43 0/0.

IV. — PARACRÉSYLIMINE DE LA BENZOPHÉNONE



Préparée et décrite pour la première fois par PAULY, elle fut reproduite par REDDELIEN en utilisant l'action catalysante du chlorure de zinc, elle constituait un liquide distillant à 228° sous 15 m/m. On s'est adressé pour la préparer à un procédé plus récent du même auteur (15) qui emploie comme catalyseur l'acide chlorhydrique, mais l'opération a été effectuée dans une atmosphère de gaz carbonique et la distillation de l'imine faite dans les mêmes conditions que celle de l'othocrésylimine.

En employant un mélange de benzophénone 18 grammes, paratoluidine 22 grammes et acide chlorhydrique concentré 4 gouttes, on chauffe vingt minutes à 200°.

Lors de la rectification sous 19 m/m, on recueille à 235-236° 7 gr. 25 de produit pur (54 0/0).

Sur les doses doubles le rendement se maintient au même taux, on obtient 14 grammes d'imine distillant à 233° sous 16 m/m.

La paracrésylimine de la benzophénone est un liquide orangé, très épais, incristallisable même par refroidissement à —15°. Elle distille à 230-232° sous 15 m/m, à 233° sous 16 m/m, à 235-236° sous 18 m/m.

Iodométhylate. — Il a été préparé en utilisant 13 gr. 35 de paracrésylimine fraîchement rectifiée et 25 cc. d'iodure de méthyle ; on obtient 19 grammes d'iodométhylate (94 0/0 de rendement).

L'iodométhylate de la paracrésylimine de la benzophénone constitue une poudre microcristalline, jaune orangé, fusible au bloc à 236°5-237°.

Analyse. — Substance desséchée au vide : 0 gr. 8927 ; Ag I : 0 gr. 5078 ; Iode 0/0 : 30,74 ; Calculé pour $C^{21}H^{20}NI$: 30,75 0/0.

A la suite de l'hydrolyse par l'alcool à 95° bouillant, on obtient de la benzophénone et on isole une base volatile dont le dérivé acétylé fusible à 83° (17), est de l'acétylmonométhylparatoluidine.

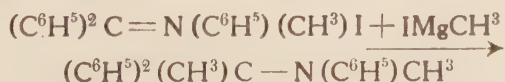
Dosage de la Benzophénone. — Substance desséchée au vide : 2 gr. 9807 ; Benzophénone : 1 gr. 3405 ; Calculé pour $C^{21}H^{20}NI$: 44,06 0/0 — Trouvé : 44,9 0/0.

CHAPITRE II

ACTION DES COMBINAISONS ORGANOMAGNÉSIENNES SUR QUELQUES IODOMÉTHYLATES D'ARYLIMINES DE LA BENZOPHÉNONE

J'indiquerai, dans ce chapitre, les résultats obtenus dans l'action soit de l'iodure de méthylmagnésium soit du bromure d'éthylmagnésium sur les iodométhylates de l'anile, de l'orthocrésylimine (orthotoluide) et de la paracrésylimine (paratoluide) de la benzophénone.

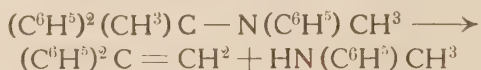
L'iodure de méthylmagnésium réagit facilement, à froid vers 1°, sur l'iodométhylate de l'anile de la benzophénone. En effectuant la décomposition du produit d'addition obtenu, on peut isoler, à l'état cristallisé, le méthylanilino. 1. diphenyl. 1. 1. éthane :



En même temps que l'amine à l'état solide, on isole une assez grande quantité d'un produit liquide d'odeur de monométhylaniline retenant une certaine quantité de l'amine cherchée. Le fractionnement de ce liquide par distillation sous pression réduite n'est pas possible au moins sous le vide de la tromps à eau, l'amine tertiaire se décomposant dans ces conditions. Mais un essai préalable effectué sur l'amine isolée à l'état solide, ayant démontré que celle-ci résistait à l'action de l'eau à 100°, les fractions accessoires restées liquides ont été soumises à l'entraînement à la vapeur

d'eau. Après séparation de la partie la plus volatile, on obtient un résidu de distillation d'où l'on peut isoler une nouvelle quantité de l'amine tertiaire à l'état cristallisé.

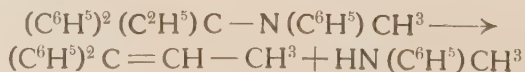
Le distillat aqueux a entraîné avec lui une certaine quantité de liquide huileux formé d'un mélange de diphényléthylène dissymétrique et de monométhylaniline. Comme l'amine tertiaire est stable vis-à-vis de l'eau bouillante, il faut conclure que ces deux composés existaient préformés à côté du méthylanilinodiphényléthane dans le produit brut de réaction. Il s'ensuit donc qu'au cours de l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'iodométhylate d'imine, l'amine formée d'abord, pour une cause qui échappe encore, se dissocie pour une part assez importante en deux tronçons :



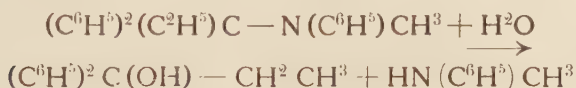
Ce mécanisme de décomposition est tout à fait analogue au mécanisme de déshydratation d'un alcool tertiaire ; on sait, de plus, que lors de la préparation d'un composé de ce type à l'aide des magnésiens, il y a parfois production simultanée du carbure éthylenique dérivé par perte d'eau.

Quand la réaction de l'iodure de méthylmagnésium sur l'iodométhylate de la phénylimine de la benzophénone est effectuée avec chauffage ultérieur, on n'isole plus directement d'amine tertiaire ; l'intervention de la chaleur apparaît donc comme préjudiciable au rendement. Cependant on peut, comme plus haut, par traitement à la vapeur d'eau du produit liquide de réaction, extraire une petite quantité de l'amine cherchée après élimination du diphényléthylène et de la méthylaniline.

Le bromure d'éthylmagnésium semble réagir normalement sur le même iodométhylate, mais on ne peut isoler qu'un produit visqueux. Par distillation à la vapeur d'eau, on peut en extraire comme composés volatils du diphénylpropène et de la monométhylaniline, probablement préformés et provenant de la dissociation de l'amine tertiaire attendue :



Mais de plus, on peut isoler des dernières portions distillées et du résidu de distillation une petite quantité d'un produit solide qui a pu être caractérisé comme éthyldiphénylcarbinol. Cet alcool ne peut résulter que d'une hydrolyse du méthylanilino. 1. diphényl. 1. 1. propane qui avait pris naissance, hydrolyse provoquée par l'action prolongée de l'eau bouillante.



Ces amines semblent donc susceptibles de subir deux dédoublements typiques : l'un, par dissociation simple en carbure éthylénique et amine, comparable à la décomposition d'un alcool tertiaire en carbure éthylénique et eau ; l'autre, par hydrolyse en alcool tertiaire et amine. Le premier dédoublement a lieu au sein même de la solution éthérée de réaction.

Lors de la condensation, décrite plus loin, de l'iodure de méthylmagnésium avec l'iodométhylate de l'orthotoluide de la benzophénone, il se forme dans la solution un dépôt solide peu soluble. Lors de la décomposition par l'eau, la solution éthérée donne lieu à une réaction assez vive, tandis que le dépôt solide ne donne lieu à aucune réaction appréciable. Le dépôt, recueilli, constitue l'amine attendue :



le méthylorthotoluidino 1. diphényl 1. 1. éthane, ce qui prouve sa formation immédiate lors de la condensation.

L'amine dérivée de l'orthotoluide résiste à l'action de l'eau bouillante ce qui semble différencier les bases méthylées des bases éthylées qui ne présentent pas cette stabilité.

L'iodométhylate de l'orthotoluide de la benzophénone réagit sur le bromure d'éthylmagnésium à froid, mais il ne se forme qu'un produit incristallisable ; celui-ci traité, à froid, par l'acide chlorhydrique diluée fournit, à côté du diphénylpropène, de l'éthyldiphénylcarbinol.

L'iodométhylate du paratoluide de la benzophénone réagit à -15° sur l'iodure de méthylmagnésium, mais ne fournit qu'un

produit liquide d'où l'on ne peut extraire, par distillation à la vapeur d'eau, que du diphényléthylène et de la méthylparatoluidine.

Les amines isolées à l'état pur et cristallisées : le méthylanilino-1. diphényl. 1. 1. éthane et le méthylorthotoluidino 1. diphényl. 1. 1. éthane sont assez stables pour pouvoir résister à l'action de l'eau à 100°, mais ne résistent pas à l'action des acides et ne sont, par conséquent, pas salifiables.

L'action de l'acide chlorhydrique à 10 0/0, à froid, les hydrolyse en amine et diphénylméthylcarbinol ; à chaud, il y a production d'amine et de diphényléthylène.

L'acide chlorhydrique gazeux, à froid, ou l'acide picrique, en milieu anhydre, donnent aussi du diphényléthylène. C'est encore ce carbure qui se forme en même temps qu'une acétanilide quand on soumet ces amines, à chaud, à l'action de l'anhydride acétique.

Ces amines sont donc tout à fait instables.

Au cours de ces essais, j'ai eu à caractériser à différentes reprises de faibles quantités de diphényléthylène dissymétrique. J'y suis arrivé en utilisant la réaction signalée par M. Tiffeneau (19) et qui met en œuvre le réactif de Bougault, iode et oxyde jaune de mercure. Sous cette influence, le diphényléthylène dissymétrique se transforme en désoxybenzoïne facilement caractérisable.

I. — ACTION DE L'ANILE DE LA BENZOPHÉNONE SUR LE BROMURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM.

Nous avons préparé : Bromure d'éthylmagnésium (M/10). Après complet refroidissement il lui a été ajouté peu à peu 16 gr. 42 (M/40) d'anile finement pulvérisé et desséché à 100°, il n'a pas été constaté d'élévation de température appréciable. On chauffe alors dix heures à douce ébullition. Après complet refroidissement, la solution étherée du complexe est décomposée par le mélange : 100 cc. de solution aqueuse de chlorure d'ammonium à 25 0/0, ammoniacque 5 cc. et glace concassée en quantité suffisante pour que la température soit de —5°,

La réaction est vive et il se précipite un produit cristallin. Après agitation, on essore à la trompe, lave à fond avec la solution à 25 0/0 de chlorure d'ammonium puis à l'eau distillée. Après dessiccation à l'air, puis dans le vide sulfurique, le produit est détaché du filtre, on le triture au mortier avec du benzène, cette solution benzénique est additionnée de celle provenant de l'épuisement des eaux mères de décomposition du magnésien.

Le résidu de distillation de cette solution benzénique est hydrolysé à l'aide d'acide sulfurique dilué à l'ébullition. Après refroidissement, on épuise à l'éther, les solutions éthérées réunies et distillées, abandonnent un résidu que l'on pèse : 4 gr. 43.

C'est un liquide qui se prend immédiatement en masse par amorçage avec de la benzophénone. Or 6 gr. 42 d'anile par hydrolyse fournissent 4 gr. 53 de benzophénone, aux erreurs d'expériences près, nous retrouvons l'équivalent en benzophénone de la quantité d'anile introduite dans le magnésien.

Nous pouvons donc conclure que l'anile n'a pas réagi sur le bromure d'éthylmagnésium.

II. — ACTION DE L'IODOMÉTHYLATE DE L'ANILE SUR L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM

La réaction est immédiate quand on fait agir l'iodométhylate de l'anile sur l'iodure de méthylmagnésium ; elle est vive et se traduit par l'élévation de température qui amène l'ébullition de l'éther. Il est nécessaire de la tempérer en plongeant le ballon de réaction dans un mélange d'eau et de glace. Après avoir finement pulvérisé l'iodométhylate et l'avoir soigneusement desséché par séjour prolongé dans le vide sulfurique on l'ajoute par portions de 2 à 5 décigrammes à la solution éthérée du magnésien.

On utilise à cet effet : iodure de méthylmagnésium (M/10) et 20 grammes (M/20) d'iodométhylate de l'anile. Pendant toute la durée de l'introduction de ce sel, on agite avec soin le ballon en attendant que la dernière portion soit entièrement dissoute avant d'en ajouter une nouvelle. L'opération exige environ une heure.

Pendant ce temps, une coloration rouge violacée se développe au sein de la solution éthérée, qui renferme à la fin un dépôt de cristaux.

En décomposant immédiatement le complexe par le mélange de solution de chlorure d'ammonium à 20 0/0 : 50 cc. et de glace concassée, on constate que seule la solution éthérée fait effervescence, les cristaux réagissent peu ; cette décomposition est effectuée dans un flacon à large ouverture bouchant à l'émeri. On agite vigoureusement, et l'on filtre à la trompe le produit.

Sur le filtre, se trouve une petite quantité de cristaux de teinte vert claire, dans la fiole passe un liquide huileux assez abondant. Le produit cristallisé est lavé à l'aide de la solution de chlorure d'ammonium à 20 0/0, puis à l'eau. Après dessiccation dans le vide, ce produit cristallisé pèse 3 gr. 04. Après dissolution dans 20 cc. d'alcool à 95° bouillant, on obtient par refroidissement et amorçage un dépôt de 1 gr. 95 de petits prismes incolores, opaques, fusibles à 47-48° dont le point de fusion s'élève à 52-54° après recristallisation dans l'alcool absolu. Les eaux-mères alcooliques, par évaporation spontanée, abandonnent un liquide, fortement odorant, d'où par essorage on peut encore retirer 0 gr. 10 de cristaux.

Le liquide ayant filtré lors de l'essorage du produit brut de réaction est extrait au benzène. Après dessiccation sur la potasse, le benzène est distillé ; le résidu est un liquide coloré en jaune verdâtre, très mobile présentant une forte odeur d'amine, il pèse 8 gr. 68.

On le soumet à l'entraînement à la vapeur d'eau et l'on recueille deux litres de distillat. Le résidu est liquide, fluide à chaud mais sirupeux par refroidissement. Amorcé à l'aide d'une trace de produit cristallisé, il se prend en masse au bout de 24 heures ; on en isole facilement par essorage des cristaux pesant 2 gr. 36 ; ceux-ci par cristallisation dans l'alcool absolu bouillant donnent 1 gr. 05 de petits prismes qui suintent à 50° et fondent à 52-54°. Leurs eaux-mères alcooliques, par évaporation spontanée, laissent un résidu constitué par un mélange d'un liquide huileux, odorant, et de 0 gr. 87 de lamelles qui fondent vers 52-53°, après recristallisation dans l'alcool absolu. Le produit, soumis à une recristallisation n'a pas son point de fusion modifié : suintement vers 50°, fusion à 52°5-53°, la fusion complète s'effectuant à 54°. Au total

on peut obtenir 3 gr. 92 (26 0/0 du rendement théorique) de petits cristaux fusibles à 52°5-54°. Ce produit, comme le montrent ses propriétés chimiques, constitue le *méthylanilino 1. diphényl 1. 1. éthane*.

Il est peu soluble à froid dans l'alcool absolu, davantage à chaud. Il est soluble dans les autres solvants organiques.

Si l'on effectue un examen des distillats d'entraînement à la vapeur d'eau du liquide ayant filtré lors de l'essorage du produit brut de réaction, on constate qu'ils renferment un mélange de diphényléthylène dissymétrique et de monométhylaniline.

A cet effet, on les acidifie par l'acide chlorhydrique, sature de sel et on les extrait séparément à l'éther.

Les solutions aqueuses acides soutirées sont alcalinisées et entraînées à la vapeur d'eau. De la première fraction seulement se trouve libérée en quantité importante une base volatile liquide. La deuxième fraction ne libère que des traces de ce liquide.

Cette base volatile distillant à 190-193° fournit un dérivé acétylé fusible à 100-101°, qui est de l'acétylmonométhylaniline (16). Il a donc distillé de la monométhylaniline.

Les solutions éthérées, desséchées sur sulfate de sodium sec et distillées séparément, abandonnent respectivement 2 gr. 59 et 0 gr. 95, pour la première et la deuxième fraction d'entraînement, d'un résidu liquide, coloré en brun clair. Ces deux résidus sont réunis, dissous à l'aide de benzène, cette solution est desséchée sur du chlorure de calcium puis distillée. Le résidu d'élimination du benzène distille entre 269-273° et constitue alors un liquide huileux jaune clair. Il a été identifié au diphényléthylène dissymétrique par transformation en désoxybenzoïne fusible à 58-59° dont la semicarbazone fond à 148°.

A cet effet j'ai utilisé la réaction indiquée par M. TIFFENEAU (19) basée sur le principe suivant : le diphényléthylène dissymétrique, en présence d'eau, sous l'influence de l'oxyde jaune de mercure et de l'iode, fixe les éléments de l'acide hypoïodeux pour donner une iodhydrine. L'oxyde jaune intervient ensuite pour transformer ultérieurement cette iodhydrine en désoxybenzoïne.

En pratique on opère comme il suit : 2 gr. 40 de carbure sont dissout dans 15 cc. d'éther saturée d'eau tenant en suspension

3 gr. 20 d'oxyde jaune de mercure. On ajoute peu à peu en agitant constamment et refroidissant au besoin 8 gr. 43 d'iode finement pulvérisé. Quand tout l'iode a été introduit, on ajoute encore 3 gr. 20 d'oxyde jaune. On agite pendant une heure, puis on essore la solution éthérée, la verse dans une ampoule à robinet avec l'éther de rinçage de la fiole et de l'entonnoir. On ajoute un mélange à parties égales d'une solution d'iodure de potassium à 50 0/0 et de bisulfite de soude, puis on agite et renouvelle ce traitement jusqu'à décoloration de la solution éthérée. On lave ensuite avec une solution de carbonate de soude à 20 0/0, puis à l'eau distillée. Si la décoloration n'a pas été totale on termine par agitation à l'aide d'une solution aqueuse de nitrate d'argent à 50 0/0. Finalement la solution éthérée essorée, desséchée sur du sulfate de soude sec est évaporée. Le résidu se prend en masse. On l'essore et le fait cristalliser dans l'alcool à 90°. On obtient ainsi de petits cristaux fusiformes fusibles à 58-59° (TIFFENEAU : 60°). La semicarbazone de la désoxybenzoïne est préparée de la façon suivante : 0 gr. 50 de cétone sont ajoutés à une solution de 2 grammes d'acétate de soude cristallisé dans 6 cc. d'eau où l'on aura dissous au préalable 0 gr. 75 de chlorhydrate de semicarbazide. On ajoute de l'alcool à 95° en quantité suffisante pour obtenir une solution homogène, on filtre. Il se dépose de longues aiguilles. On essore, lave à l'eau et dessèche au vide sulfurique. F (cor.)=148°.

J'ai préparé, en outre, le diphényléthylène dissymétrique par déshydratation du diphénylméthylcarbinol de synthèse, à chaud en présence d'acide sulfurique.

Ce carbinol de synthèse a été préparé lui-même par action de la benzophénone sur l'iodure de méthylmagnésium. Après recristallisation dans l'éther de pétrole il fondait à 81°5-82°. Le diphényléthylène obtenu distillait entre 269 et 273°.

J'ai pu ainsi me rendre compte qu'en entraînant à la vapeur d'eau le liquide filtrant à l'essorage du produit brut de la réaction entre l'iodométhylate de l'anile et l'iodure de méthylmagnésium, il passait d'abord de la monométhylaniline et du diphényléthylène dissymétrique. Le méthylanilino l. diphényl l. l. éthane n'étant pas modifié par l'eau bouillante, il est logique de supposer que le diphényléthylène et la méthylaniline isolés proviennent de la dissociation qu'il subit, non pas au cours de la décomposition par

l'eau du complexe magnésien, mais bien au moment même où la réaction se produit en présence du magnésien.

Dans un premier essai effectué en chauffant le magnésien après addition de l'iodométhylate, il avait été essayé de distiller sous pression réduite le produit brut de décomposition du magnésien par l'eau. Cette opération n'avait abouti qu'à obtenir des produits de décomposition de l'amine : diphényléthylène et méthylaniline.

Quand on chauffe la solution étherée du magnésien, on constate à la décomposition par l'eau, l'absence de produit cristallisé. On entraîne directement à la vapeur d'eau le produit obtenu. Dans le distillat on retrouve de la méthylaniline et du diphényléthylène ; le résidu reste d'abord incristallisable. Mais si on l'amorce, ce résidu brun, visqueux, donne, au bout de quelques jours, des cristaux empâtés dans un liquide sirupeux. Par cristallisation fractionnée en se servant d'alcool absolu bouillant et amorçage, il a été possible d'isoler la même substance cristallisée dont le point de fusion d'abord égal à 48-49° se fixe ensuite à 52-54° avec léger suintement à partir de 50°.

C'est ce produit cristallisé dont nous avons étudié quelques propriétés.

Etude de la base : $(C^6H^5)^2 (CH^3)C-N(C^6H^5)CH^3$.

(Méthylanilino 1. diphényl 1. 1. éthane)

a) Action de l'anhydride acétique :

On chauffe cinq heures à l'ébullition l'amine avec de l'anhydride acétique ; après neutralisation par le carbonate de sodium, on épuise à l'éther, distille celui-ci et saponifie le résidu obtenu par l'acide chlorhydrique bouillant. La solution acide est épuisée à l'éther, celui-ci abandonne par évaporation le diphényléthylène que l'on pèse et identifie en appliquant la réaction de M. TIFFENEAU. La solution acide, évaporée à sec est pesée, on y dose l'halogène à l'état de chlorure d'argent.

En utilisant 0 gr. 5741 d'amine desséchée au vide, la solution acide laisse un résidu pesant 0 gr. 2824 ce qui représente 49,19 0/0 au lieu de 50 0/0 calculé en chlorhydrate de monométhylaniline.

Dosage du Chlore. — Substance : 0 gr. 2824 ; Ag Cl : 0 gr. 2824 ; Chlore : 24,72 0/0 ; Calculé pour $C^7H^{10}N Cl$: 24,73 0/0.

La solution étherée laisse un résidu pesant 0 gr. 3554, soit 61,90/0 au lieu de 62,71 0/0 de diphényléthylène. La désoxybenzoïne fond à 56-57°. Pour la semicarbazone : $F=147^{\circ}$.

L'anhydride acétique scinde donc la substance en donnant quantitativement : du diphényléthylène dissymétrique et de l'acétylmonométhylaniline.

b) Action de l'eau bouillante :

20 centigrammes de l'amine ($F : 47-48^{\circ}$) sont soumis à l'entraînement pendant une heure ; il a distillé trois fractions de 250 cc. d'eau. Le résidu liquide de la distillation est amorcé à l'aide de cristaux $F : 52^{\circ}5-54^{\circ}$, il se solidifie. Par épuisement au benzène et évaporation de cette solution on retire : 0 gr. 14 de substance solide qui fond à 45-46°.

Les distillats réunis, épuisés au benzène laissent un résidu pesant 0 gr. 04 et se solidifiant par amorçage.

Sous l'influence de l'entraînement, l'amine n'a donc pas subi de décomposition appréciable.

c) Action de l'acide chlorhydrique dilué à chaud :

La substance additionnée de 10 cc. d'acide dilué à 10 0/0 est chauffée trois heures à douce ébullition. La solution est épuisée à l'éther dont le résidu est pesé et identifié au diphényléthylène. La solution acide est concentrée, évaporée à sec dans le vide en présence de potasse, le résidu est pesé puis l'halogène est dosé.

En utilisant un poids d'amine desséchée au vide égal à 0 gr. 5677 :

La solution acide laisse un résidu pesant : 0 gr. 2830 et représentant 49,85 0/0 au lieu de 50 0/0 calculé en chlorhydrate de monométhylaniline.

Dosage du Chlore. — Substance : 0 gr. 2830 ; Ag Cl : 0 gr. 2825 ; Chlore : 24,72 0/0 ; Calculé pour $C^7H^{10}N Cl$: 24,73 0/0.

La solution étherée laisse un résidu pesant 0 gr. 3508, soit 61,79 0/0 de diphényléthylène au lieu de 62,71 0/0. Celui-ci a donné de la désoxybenzoïne $F : 57^{\circ}$.

Ici encore nous constatons une décomposition quantitative de l'amine.

d) Action de l'acide chlorhydrique dilué à froid :

0 gr. 5635 de substance finement pulvérisée sont triturés, dans un petit mortier, avec 3 cc. 6 (cinq fois la quantité théorique) d'HCl à 10 0/0. Sous l'influence de l'acide ajouté peu à peu, la masse devient pâteuse, se liquéfie et fournit une émulsion. En continuant la trituration, le produit, au bout de 10 minutes environ, a tendance à se solidifier. On extrait au benzène. La solution benzénique, desséchée sur chlorure de calcium, puis évaporée spontanément laisse un résidu cristallisé qui pèse 0 gr. 3725. Recristallisés dans l'éther de pétrole, ces cristaux fondent à 81°5.

C'est le point de fusion du diphénylméthylcarbinol ; le rendement est de 66,1 0/0 au lieu de 68,98 calculé.

La solution acide évaporée laisse un résidu pesant 0 gr. 2795, ce qui équivalait à 49,77 0/0 au lieu de 50 0/0 calculé en chlorhydrate de monométhylaniline.

Dosage du Chlore. — Substance : 0 gr. 2795 ; Ag Cl : 0 gr. 2784 ; Chlore pour cent : 24,61 ; Calculé pour $C^7H^{10}NCl$: 24,73 0/0.

e) Action de l'acide picrique :

On dissout 30 centigrammes d'amine dans 2 cc. de benzène sec, et 30 centigrammes d'acide picrique sec et pulvérisé dans 6 cc. de benzène sec. Ces deux solutions sont mélangées, il se produit un dépôt d'aiguilles jaunes ; après un contact de 24 heures, on essore et lave le précipité au benzène sec. Le produit, desséché à l'air, puis dans le vide pèse : 0 gr. 31. Il fond à 144-146°.

L'acide picrique a été dosé directement. La substance est triturée avec quelques gouttes de lessive de soude, cette solution alcaline est ensuite épuisée à l'éther. Elle est ensuite acidifiée par l'acide chlorhydrique et soumise à un deuxième épuisement par l'éther. Cette solution éthérée est évaporée spontanément, le résidu desséché à l'étuve est repris par de l'éther sec dont on pèse le résidu d'évaporation.

Dosage de l'Acide picrique. — Substance desséchée au vide : 0 gr. 2404 ; Acide Picrique : 0,1633 ; Rendement : 67,97 0/0 ; Calculé pour picrate de monométhylaniline : 69,39 0/0 ; Calculé pour picrate de l'amine tertiaire : 44,37 0/0.

Le liquide benzénique séparée du picrate, après traitement successif par une lessive de soude diluée, par l'acide chlorhydrique dilué puis par l'eau, est abandonné à l'évaporation. Le résidu est

un liquide, sur lequel on effectue la réaction de M. TIFFENEAU ; on obtient après deux cristallisations dans l'alcool de la désoxybenzoïne F : 56-57°.

En résumé : Sauf sous l'influence de l'entraînement à la vapeur d'eau, l'amine se décompose quel que soit le réactif utilisé, pour donner du diphényléthylène et de la monométhylaniline.

Il est intéressant de constater l'hydrolyse de l'amine, à froid, par l'acide chlorhydrique dilué avec production du carbinol dont elle dérive.

III. — ACTION DE L'IODOMÉTHYLATE DE L'ANILE SUR LE BROMURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM

En suivant les prescriptions de l'opération précédente, il a été ajouté 39 grammes (M/10) d'iodométhylate dans la solution de bromure d'éthylmagnésium (M/5). Le mélange a été chauffé cinq heures à l'ébullition. A la décomposition, il n'a pas été constaté de produit cristallisé. Aussi le liquide a-t-il été épuisé à l'éther. La solution étherée desséchée sur sulfate de soude, puis distillée, laisse un résidu liquide.

Il a été soumis à un entraînement à la vapeur d'eau pour le débarrasser des produits de décomposition. Dans les premiers 100 cc. distillés passe un produit huileux, très fluide, présentant une forte odeur de monométhylaniline. Mais le distillat continue à être trouble dans la deuxième fraction de 100 cc. ; par refroidissement celle-ci laisse déposer des gouttes d'un liquide dense, qui se solidifie par l'introduction dans le distillat d'une trace de diphénylpropène de synthèse (F : 51-51°5). L'entraînement est continué par fractions de un litre (numérotées 1, 2, 3, etc., dans l'ordre de passage), dans l'espoir d'arriver à une fraction dans laquelle il ne passera plus de diphénylpropène.

La distillation par entraînement fut arrêtée après qu'il eut passé 5 litres d'eau, le dernier litre ayant été divisé lui-même en deux fractions : 5 (a) et 5 (b) de 400 cc. et 600 cc. respectivement. A ce moment nous avons retiré de l'extrémité du réfrigérant un produit solide, blanc, pesant 0 gr. 26.

Toutes ces fractions liquides ont été traitées séparément par l'acide chlorhydrique, saturées de sel, épuisées à l'éther.

Les solutions aqueuses acides, après ébullition, refroidissement et filtration, ont été alcalinisées et entraînées à la vapeur d'eau. Les distillats ont été épuisés séparément par le benzène pour enlever une base volatile dont la présence se manifestait à chaque opération. Le résidu d'évaporation du benzène, acétylé, nous a donné pour chaque distillat une quantité appréciable d'acétylmonométhylaniline fondant à 100-101°. Ainsi, au cours de tout l'entraînement, il a passé de la monométhylaniline.

Les solutions étherées correspondant aux fractions 1, 2, 3, 4, réunies, laissent un résidu d'évaporation pesant 5 grammes et fortement coloré en brun; après dissolution dans de l'alcool à 90° bouillant avec décoloration par le noir animal, il se produit au refroidissement un dépôt de lamelles incolores. Par une deuxième cristallisation nous obtenons des lamelles fusibles à 51°-51°5, même après mélange avec le diphénylpropène de synthèse.

Les résidus d'évaporation des solutions étherées 5 (a) et 5 (b) pesant respectivement 0 gr. 39 et 0 gr. 54, de même que le produit isolé à l'extrémité du réfrigérant ont été séparément soumis à la cristallisation dans l'alcool à 90°. Sur les cristaux obtenus, la détermination du point de fusion a donné : 5 (a) F de 44° à 81-82° ; 5 (b) F de 44° à 81-82° ; pour le résidu solide F : 90° à 95°.

Croyant avoir affaire à des mélanges de diphénylpropène et de diphényléthylcarbinol, ces trois fractions réunies ont été soumises à une cristallisation fractionnée dans l'éther de pétrole. Le premier dépôt fond à 94-95°, le deuxième à 94-95°, le troisième fond de 48° à 84°, pour le dernier dépôt F commence à 48° et finit à 65°. Les deux premiers dépôts ont été pulvérisés et mélangés au carbinol de synthèse, le point de fusion n'a pas changé. Ce qui indique qu'il a passé à l'entraînement du diphényléthylcarbinol.

Comme on pouvait soupçonner une hydrolyse partielle de l'amine au fur et à mesure de la distillation, celle-ci n'a pas été poursuivie.

Le résidu d'entraînement est un liquide visqueux qui a été extrait au benzène; après distillation du solvant le résidu pèse 18 gr. 72. C'est un liquide visqueux, brun foncé.

Une portion a été conservée dans le vide et amorcée à l'aide

de carbinol, et a donné, après deux ou trois mois, un dépôt de grands prismes rectangulaires. Ils furent isolés à la pince et nous avons pu ainsi en recueillir 0 gr. 24. F : 91°. Par cristallisation dans l'alcool le point de fusion s'élève à 94-95°, recristallisé dans l'éther de pétrole F : 95°. Fondu avec le carbinol de synthèse le mélange fond à 95°.

Ainsi au cours de cet entraînement, il a passé successivement de la monométhylaniline, du diphénylpropène, du diphényléthylcarbinol et, le résidu contenant encore ce dernier corps, il y a tout lieu de croire que l'amine attendue est hydrolysable sous la seule action de l'eau bouillante.

Etude du résidu d'entraînement

a) Action de l'anhydride acétique :

Un gramme de produit et 10 cc. d'anhydride sont chauffés cinq heures à l'ébullition. Lorsque la neutralisation par le carbonate de soude a été effectuée, il se sépare un produit huileux qui se solidifie par refroidissement. Recueilli et mis à cristalliser dans l'alcool, il donne des lamelles incolores fusibles à 50°5-51° et qui sont constituées par du diphénylpropène.

La solution aqueuse est filtrée et épuisée à l'éther, celui-ci distillé, laisse un résidu solide qui cristallise par refroidissement de sa solution dans l'eau bouillante en aiguilles fusibles à 100-101°. C'est de l'acétylmonométhylaniline.

b) Action de l'acide picrique :

Par mélange d'une solution benzénique du résidu à une solution benzénique d'acide picrique on obtient un dépôt d'aiguilles jaunes. A l'analyse ce produit s'est révélé comme étant du picrate de monométhylaniline.

Dosage de l'acide picrique. — Substance : 0 gr. 2040 ; Acide picrique : 0 gr. 1367 ; Acide picrique calculé pour le picrate de monométhylaniline : 69.39 0/0 ; Trouvé : 67,05 0/0.

Les eaux-mères benzéniques lavées successivement à la soude, à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau, abandonnent, à l'évaporation, un résidu solide qui a été identifié après cristallisation, au diphénylpropène.

IV. — ACTION DE L'IODOMÉTHYLATE DE L'ORTHO-TOLUIDE DE LA BENZOPHÉNONE SUR L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM

20 gr. 65 (M/20) d'iodométhylate de l'orthotoluide sont ajoutés à une solution d'iodure de méthylmagnésium (M/10) en opérant comme dans les cas précédents. Au moment de la décomposition, le contenu du ballon est constitué par un abondant dépôt de cristaux que surnage un liquide rouge violacé.

Avec l'eau, seule fait effervescence la solution étherée ; les cristaux colorés en rose, ne produisent aucune réaction, on agite, essore, il passe très peu de liquide huileux insoluble à l'essorage.

Les cristaux sont lavés avec la solution de chlorhydrate d'ammoniaque, puis à l'eau, enfin desséchés dans le vide. Le produit brut pèse 13 gr. 67, soit un rendement de 90,8 0/0.

Après cristallisation dans l'alcool à 95°, on obtient 9 gr. 41 de cristaux incolores fusibles à 115-116°. Une nouvelle cristallisation dans le benzène ne modifie pas le point de fusion.

Ce produit constitue le méthylorthotoluidino-1. diphenyl 1. 1. éthane. Tout à fait pur il fond à 116°. Il est peu soluble dans l'alcool à froid, davantage à chaud, mais il est plus soluble dans les autres solvants organiques, en particulier le benzène.

L'examen des eaux-mères alcooliques de première cristallisation du produit brut de réaction a montré que l'alcool bouillant décompose l'amine en diphenyléthylène et méthylorthotoluidine.

Si on les évapore sous pression réduite, le résidu est incristallisable, fortement coloré en violet noir. Traité par l'acide chlorhydrique dilué, la solution épuisée à l'éther laisse passer dans ce dernier un liquide pesant 2 gr. 39 ; il distille à 270-273°. Le distillat donne de la désoxybenzoïne F : 57-58° ; pour la semicarbazone F : 147°.

L'alcool absolu constitue aussi un mauvais milieu de cristallisation pour l'amine étudiée.

Etude de la base : $(C^6H^5)_2(CH^3)C-N(C^6H^4-CH^3)CH^3$.

(*Méthylorthotoluidino 1. diphenyl 1. 1. éthane*)

a) Action de l'anhydride acétique :

La réaction est conduite de la même façon que pour la détermination des produits résultant de l'action de ce réactif sur le méthylanilino 1. diphenyl 1. 1. éthane.

Substance desséchée au vide : 1 gr. 0422.

La solution acide laisse un résidu pesant 0 gr. 5419 ce qui représente 51,99 0/0 calculé en chlorhydrate de méthyltoluidine au lieu de 52,32 0/0.

Dosage du Chlore. — Substance : 0 gr. 5419 ; Ag Cl : 0 gr. 4947 ; Chlore 0/0 22,57 ; Calculé pour $C^8H^{12}NCl$: 22,53 0/0.

La solution étherée laisse un résidu pesant 0 gr. 6180 ce qui représente 59,2 0/0. Calculé : 59,8 0/0 en diphenyléthylène.

La désoxybenzoïne qu'on a préparée fond à 57-58° et sa semicarbazone a 146-147°.

b) Entraînement à la vapeur d'eau :

On soumet à l'entraînement un gramme de produit, de façon, qu'à la distillation il passe quatre litres d'eau. Un produit solide est entraîné, il pèse 0 gr. 16. Le résidu d'entraînement, resté solide est extrait au benzène ; on obtient ainsi 0 gr. 82 d'amine tertiaire fondant après recristallisation dans l'alcool, à 115°.

Sur chaque portion de distillation on a effectué la détermination du point de fusion : quatre fractions successives du produit entraîné donnaient le point de fusion de 106-107°, les déterminations étant effectuées sur le produit non recristallisé.

L'amine est donc lentement entraînable et sans décomposition.

c) Action de l'acide chlorhydrique dilué à chaud :

A été effectuée d'une façon analogue à celle de l'action de ce réactif sur le méthylanilino 1. diphenyl 1. 1. éthane.

Substance desséchée au vide 1 gr. 0008.

La solution acide laisse un résidu pesant 0 gr. 5196 ce qui représente 51,05 au lieu de 52,32 0/0. Sur ce résidu a été effectué le :

Dosage du Chlore. — Substance : 0 gr. 5196 ; Ag Cl : 0 gr. 4728 ; Chlore 0/0 : trouvé 22,49 0/0 ; Calculé pour $C^8H^{12}NCl$: 22,53 0/0.

La solution étherée abandonne 0 gr. 6054 de liquide d'où un rendement 60,49 0/0 au lieu de 59,8 0/0 calculé en diphényléthylène. La désoxybenzoïne fond à 57-58°.

d) Action de l'acide chlorhydrique dilué à froid :

Substance finement pulvérisée : 0 gr. 6105 ; on opère comme pour l'homologue inférieur, les mêmes observations ont été faites quant à la façon de se comporter de cette amine.

La solution aqueuse d'acide laisse un résidu pesant 0 gr. 3119, ce qui représente 51 0/0 au lieu de 52,32 0/0 calculé en chlorhydrate de méthyltoluidine.

La solution étherée laisse un résidu liquide pesant 0 gr. 4059, soit 66,48 0/0. Amorçé avec le carbinol de synthèse il se prend rapidement en masse. Le produit brut fond à 79° ; après essorage et cristallisation dans l'éther de pétrole il fond à 81°-81°5.

e) Action de l'acide chlorhydrique gazeux sec :

Un gramme d'amine est dissous dans 20 cc. de benzène sec, puis on fait passer, dans la solution maintenue à la température de 1°, un courant de gaz chlorhydrique sec. Pendant l'opération la solution est agitée.

Ni pendant l'opération, ni même après plusieurs heures de contact n'apparaît de dépôt cristallin. La solution est versée dans un cristalliseur et placée sous une cloche à vide en présence de paraffine. Au fur et à mesure de l'évaporation du solvant apparaissent des aiguilles incolores, dont la quantité va en augmentant. On évapore à sec et laisse sous la cloche en présence de potasse. Quand toute odeur d'acide chlorhydrique a disparu, le résidu est repris par de l'éther anhydre, on essore les cristaux et lave à l'éther sec pour éliminer complètement une partie huileuse. La solution étherée par l'évaporation spontanée laisse 0 gr. 60 de liquide qui est caractérisé par la désoxybenzoïne comme étant du diphényléthylène dissymétrique.

Les cristaux pèsent 0 gr. 51, ils sont solubles dans l'eau et précipitent par l'azotate d'argent.

Dosage du Chlore. — Substance : 0 gr. 3946 ; Ag Cl : 0 gr. 3593 ; Chlore 0/0 : 22,51 ; Calculé pour $C^8H^{12}NCl$: 22,54 0/0.

Ainsi l'acide chlorhydrique gazeux à 1° en milieu anhydre, scinde l'amine en diphényléthylène dissymétrique et chlorhydrate de monométhylorthotoluidine.

f) Action de l'acide picrique :

On dissout 0 gr. 60 d'amine dans 2 cc. de benzène sec, puis on y ajoute une solution de 0 gr. 50 d'acide picrique sec dans 20 cc. de benzène sec.

Il précipite des aiguilles jaunes. On essore, lave au benzène sec. Poids de la substance : 0 gr. 59. F : 148-149°.

Dosage de l'Acide picrique. — Substance : 0 gr. 2497 ; Acide picrique : 0 gr. 1641 ; Trouvé : 65.71 0/0 ; Calculé pour le picrate de monométhyltoluidine : 65,43 0/0.

Les eaux-mères après traitement par la soude, l'acide chlorhydrique, et rinçage à l'eau donnent un liquide qui par la réaction de M. TIFFENEAU a donné de la désoxybenzoïne F : 57-58°. L'acide picrique à froid a ainsi provoqué la décomposition en diphényléthylène dissymétrique et picrate de monométhylorthotoluidine.

Tout comme le méthylanilino l. diphényl l. l. éthane, le méthylorthotoluidino l. diphényl l. l. éthane, tout en étant stable en présence de l'eau bouillante, se scinde à froid sous l'action des réactifs tels que les acides dilués.

Cependant nous devons mentionner en terminant que l'amine est obtenue avec un rendement égal et aussi satisfaisant que le complexe magnésien ait été ou non chauffé.

V. — ACTION DE L'IODOMÉTHYLATE DE L'ORTHOTOLUIDE DE LA BENZOPHÉNONE SUR LE BROMURE D'ÉTHYLMAGNÉSIUM

En faisant réagir 20 gr. 65 de l'iodométhylate sur le bromure d'éthylmagnésium (M 10) à 1°, on n'observe pas de produit cristallisé à la décomposition de la solution du complexe.

On épuise à l'éther les liquides de l'opération et après dessiccation sur du sulfate de sodium sec, cette solution est évaporée spontanément. Le résidu visqueux pèse 15 gr. 55 (97 0/0 du rende-

ment théorique). On le reprend par le benzène et dessèche sur de la potasse concassée. Le solvant, distillé sous pression réduite, laisse un résidu liquide prenant par refroidissement la consistance d'un sirop épais.

2 gr. 05 sont triturés au mortier avec cinq fois la quantité théorique d'acide chlorhydrique (3 cc. d'acide pur à 41 0/0 en volume plus 3 cc. d'eau) à 15 0/0. Le mélange reste fluide même après plusieurs heures de contact. Après 24 heures, la masse est solidifiée en plusieurs points et a pris une consistance ferme. On épuise à l'éther.

La solution éthérée, desséchée sur du sulfate de sodium sec, laisse un résidu se solidifiant par grattage et pesant 1 gr. 24. Il est fortement coloré, et fond à 48°. Par dissolution dans l'acool à 90° bouillant, et décoloration simultanée par le noir animal, on obtient un produit qui fond après mélange avec le diphenylpropène de synthèse à 51-51°5.

Les eaux-mères de première cristallisation par évaporation spontanée donnent un deuxième dépôt F : 51°5-52°.

Les eaux-mères nouvelles sont évaporées à sec. A côté de lamelles on observe de gros prismes. Isolés par triage ces prismes fondent après une première cristallisation dans l'alcool à 94-95° ; recristallisé dans l'éther de pétrole, le produit fond à 95°, même après mélange avec l'éthylidiphenylcarbinol.

La solution aqueuse acide épuisée à l'éther est évaporée à sec dans le vide sulfurique en présence de potasse. Le résidu pèse 1 gr. 04. On y caractérise le chlorhydrate de monométhyltoluidine par le dosage du chlore :

Dosage du Chlore. — Substance : 0 gr. 5741 ; Ag Cl : 0 gr. 5224 ; Chlore : 22,49 0/0 ; Calculé pour $C^8H^{12}NCl$: 22,53 0/0.

La réaction de l'iodométhylate de l'orthotoluide sur le bromure d'éthylmagnésium s'est effectuée normalement, mais le produit de réaction semble être fortement décomposé. Il est constitué surtout par un mélange de diphenylpropène, de monométhylorthotoluidine et de très peu de méthylorthotoluidino. 1. diphenyl 1. 1. propane, comme semble le montrer la présence du carbinol obtenu par hydrolyse du mélange à froid par l'acide chlorhydrique dilué.

Une deuxième expérience faite à -15° a conduit à l'obtention d'un produit sirupeux de même aspect,

VI. — ACTION DE L'IODOMÉTHYLATE DU PARATOLUIDE DE LA BENZOPHÉNONE SUR L'IODURE DE MÉTHYLMAGNÉSIUM

Une expérience préliminaire effectuée à 1° ayant conduit à l'obtention d'un produit liquide, on a recommencé en opérant à —15°.

10 gr. 30 (M/40) d'iodométhylate sont ajoutés à la solution étherée d'iodure de méthylmagnésium (M/20).

Au sein du magnésien, il existe des cristaux, mais à la décomposition qui s'est effectuée à —5°, il ne vient qu'un produit liquide, très fluide, jaune clair.

Il a été entraîné à la vapeur d'eau : et on a recueilli quatre fractions : les deux premières de 500 cc. les deux autres de un litre chaque.

Ces distillats acidifiés par l'acide chlorhydrique, saturés de sel sont épuisés séparément à l'éther.

Les solutions étherées, desséchées sur du sulfate de soude sec ont été évaporés spontanément et les résidus pesés :

Fraction (1) 500 cc. 0 gr. 12.

Fraction (2) 500 cc. 0 gr. 07.

Fraction (3) 1 000 cc. 0 gr. 10.

Fraction (4) 1 000 cc. 0 gr. 07.

Tous ces résidus sont liquides. On les réunit et soumet à la réaction de M. TIFFENEAU, on obtient de la désoxybenzoïne F : 57-58°.

Les solutions aqueuses acides, concentrés par ébullition sont filtrées après refroidissement et alcalinisées. A l'entraînement la fraction (1) seulement laisse passer une base volatile en quantité très appréciable. Isolée, desséchée et acétylée elle fournit un dérivé fusible à 83°, point de fusion correspondant à celui de l'acétylméthylparatoluidine.

Il a donc passé à la distillation du diphenyléthylène dissymétrique et de la monométhylparatoluidine.

Le résidu d'entraînement, est toujours liquide. On l'isole par extraction au benzène ; après dessiccation de cette solution sur de la potasse pulvérisée, puis élimination de ce solvant sous pression réduite, il reste un produit sirupeux.

Etude du résidu d'entraînement à la vapeur d'eau du produit de réaction de l'iodométhylate du paratoluide sur l'iodure de méthylmagnésium.

a) Action de l'anhydride acétique :

Cette réaction a été conduite de la même façon que dans les cas précédents.

Substance : 0 gr. 8264. Après saponification par l'acide chlorhydrique du résidu d'épuisement à l'éther des produits de l'action à chaud de l'anhydride acétique sur l'amine, la solution chlorhydrique est épuisée à l'éther.

La solution étherée, laisse comme résidu d'évaporation un produit liquide pesant 0 gr. 4807 ce qui représente 58,14 0/0 du poids de substance utilisée. Calculé en diphényléthylène : 59,8 0/0. Repris par l'éther et après traitement approprié, il donne de la désoxybenzoïne, fusible à 56-58°.

La solution acide laisse par évaporation dans le vide sulfurique en présence de potasse un résidu pesant 0 gr. 4138. Ce qui représente 50,07 0/0 au lieu de 52,32 calculé en chlorhydrate de monométhyltoluidine.

Dosage du Chlore. — Substance : 0 gr. 4138 ; Ag Cl : 0 gr. 3765 ; Chlore : 22,49 0/0 ; Calculé pour $C^8H^{12}NCl$: 22,53 0/0.

b) Action de l'acide chlorhydrique dilué à froid :

Substance : 1 gr. 7428, sont triturés avec l'acide chlorhydrique et on termine comme dans les cas précédents.

La solution étherée abandonne à l'évaporation un produit liquide pesant 0 gr. 9864, il ne cristallise pas par amorçage à l'aide du carbinol : du reste, il représente 56,6 0/0 du produit en réaction qui dissocié en diphényléthylène doit fournir théoriquement 59,8 0/0 de ce carbure. Traité par la méthode de M. TIFFENFAU il donne de la désoxybenzoïne qui fond à 57-58°.

La solution aqueuse acide épuisée laisse par évaporation un résidu pesant 0 gr. 8847 soit 50,76 0/0 au lieu de 52,32 0/0 calculé en chlorhydrate de monométhyltoluidine.

L'acide chlorhydrique dilué a donc scindé le produit de la réaction en diphényléthylène dissymétrique et chlorhydrate de monométhylparatoluidine.

CONCLUSIONS

De l'ensemble des résultats dont il est rendu compte dans ce mémoire, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Les imines que peut former la benzophénone avec l'aniline et les trois toluidines peuvent être obtenues aisément par la réaction directe de la cétone sur les bases envisagées. Les résultats les plus favorables sont obtenus quand cette transformation est effectuée à une température de 200° en présence d'une petite quantité de chlorhydrate de l'amine utilisée qui, comme l'a montré REDDELIEN, se comporte comme un catalyseur. Les rendements dans les différents cas représentent, en produits purs, 50 0/0 du rendement prévu théoriquement.

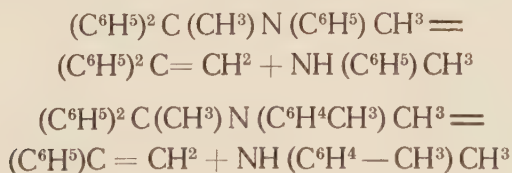
2° Ces diverses imines chauffées à 100° avec un excès d'iodure de méthyle donnent naissance aux iodométhylates correspondants :



Les iodures alcooliques homologues se comportent de même mais alors que les rendements atteignent et dépassent 90 0/0 en iodométhylates, la réaction est ici beaucoup plus lente et moins avantageuse que pour ces derniers.

3° L'iodure de méthylmagnésium réagit sur l'iodométhylate de l'anile et l'iodométhylate de l'orthotoluide en donnant des bases cristallisées le méthylanilino l. diphenyl l. l. éthane et le méthyl-orthotoluidino l. diphenyl l. l. éthane.

Ces bases sont peu stables. Au cours de leur formation elles se décomposent déjà en diphenyléthylène et aniline :



Elles ne distillent pas sans décomposition dans le vide.

Leur salification est impossible parce que les acides, mêmes dilués, les décomposent. L'acide chlorhydrique à 10 0/0 de gaz les hydrolyse et parmi les produits de leur transformation, on peut caractériser le diphénylméthylcarbinol et la monométhylaniline ou la monométhylorthotoluidine.

Les acides dilués à chaud, l'acide picrique en solution benzénique les dissocient en diphényléthylène et arylamine.

L'anhydride acétique donne lieu également à la production de diphényléthylène qu'accompagne alors l'arylamine acétylée.

4^o L'action du bromure d'éthylmagnésium sur les mêmes iodométhylates ne conduit qu'à des mélanges où semble exister l'amine cherchée, mais où l'on ne peut caractériser à coup sûr que les produits de sa décomposition.

Vu, bon à imprimer :

Le Président de la Thèse,

BÉHAL.

Vu :

Le Doyen de la Faculté,

RADAIS.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. SOMMELET, *C. R.*, t. **183**, p. 302; 1926.
- (2) M. BUSCH, *D. Ch. G.*, t. **37**, p. 2691; 1904.
- (3) M. FREUND, *D. Ch. G.*, t. **36**, p. 4257; 1903 - t. **37**
p. 1521, 3334, 4666, 4673; 1904 - etc.
- (4) F. L. SACHS, *D. Ch. G.*, t. **37**, p. 3089; 1904.
- (5) O. NAUEN, *D. Ch. G.*, t. **17**, p. 442; 1884 - K. ELBS,
D. Ch. G., t. **17**, p. 701; 1884. W. HEMILIAN
et H. SILBERSTEIN, *ibid*, p. 741; 1884.
- (6) PAULY, *A.* **187**, p. 198; 1877.
- (7) E. NÄGELI, *Bull. Soc. Chim. de Paris* (**3**), t. **21**, p. 785; 1899
- (8) C. GRAEBE, *D. Ch. G.*, t. **32**, p. 1680; 1899.
- (9) G. REDDELIEN, *D. Ch. G.*, t. **54**, p. 3124; 1921.
- (10) id. *D. Ch. G.*, t. **42**, p. 4759; 1909.
- (11) id. *D. Ch. G.*, t. **43**, p. 2476; 1909.
- (12) id. *D. Ch. G.*, t. **48**, p. 1470; 1915.
- (13) O. DIMROTH et R. ZOEPPRITZ, *D. Ch. G.* t. **35**, p. 991;
1902.
- (14) C. GRAEBE, *D. Ch. G.*, t. **35**, p. 2615; 1902.
- (15) G. REDDELIEN, *D. Ch. G.*, t. **46**, p. 2718; 1913.
- (16) G. T. MORGAN et W. R. GRIST, *Journ. of Chem. Soc.*
t. **113**, p. 691; 1918.
- (17) A. L. THOMSEN, *D. Ch. G.*, t. **10**, p. 1583; 1877.
- (18) RICHTER, *Traité de Chimie Organique* 1^{ère} Ed. française 1919,
t. **2**, p. 98.
- (19) M. TIFFENAU, *C. R.*, t. **134**, p. 845, 1506; 1902, *Bull. Soc.*
Chim. (4) t. **1**, p. 1205; 1907. *Th. Doct. ès-sc.*,
Paris 1907, p. 92, 93.

